

51

Int. Cl.:

C 08 f, 27/00

BUNDESREPUBLIK DEUTSCHLAND

DEUTSCHES PATENTAMT



52

Deutsche Kl.:

39 b4, 27/00

10

11

21

22

43

Offenlegungsschrift 2104 079

Aktenzeichen: P 21 04 079.9

Anmeldetag: 29. Januar 1971

Offenlegungstag: 10. August 1972

Ausstellungspriorität: —

30

Unionspriorität

32

Datum: —

33

Land: —

31

Aktenzeichen: —

54

Bezeichnung:

Verfahren zur Herstellung von Pfropfpolymerisaten

61

Zusatz zu: —

62

Ausscheidung aus: —

71

Anmelder:

Badische Anilin- & Soda-Fabrik AG, 6700 Ludwigshafen

Vertreter gem. § 16 PatG: —

72

Als Erfinder benannt:

Simak, Peter, Dr., 6800 Mannheim

DT 2104079

Verfahren zur Herstellung von Pfropfpolymerisaten

Die Erfindung bezieht sich auf ein Verfahren zur Herstellung von Pfropfpolymerisaten, die ein Copolymerisat aus Äthylen und Acrylnitril als Pfropfunterlage und Polymere oder Copolymere von Styrol oder ring- oder seitenkettensubstituierten Styrolen als aufgepfropfte Polymerketten aufweisen.

Es wurde gefunden, daß Pfropfpolymerisate der genannten Art dadurch hergestellt werden können, daß man entweder

- a) Styrol bzw. ring- oder seitenkettensubstituierte Styrole anionisch polymerisiert und die lebenden Polymerketten mit Äthylen-Acrylnitril-Copolymerisaten umsetzt oder
- b) Äthylen-Acrylnitril-Copolymerisate zunächst mit die anionische Polymerisation auslösenden Katalysatoren und danach mit Styrol oder ring- oder seitenkettensubstituierten Styrolen umsetzt.

Als Äthylen-Acrylnitril-Copolymerisate werden für das Verfahren der vorliegenden Erfindung gewöhnlich solche Copolymerisate dieser Art verwendet, deren Gehalt an Acrylnitril zwischen 0,1 und 50 % und vorzugsweise zwischen 1 und 5 % liegt. Diese Copolymerisate können beispielsweise nach dem Hochdruckverfahren hergestellt sein.

Für die Ausführung des erfindungsgemäßen Verfahrens können die für die anionische Polymerisation üblichen Katalysatoren verwendet werden. Insbesondere kommen alkalimetallorganische Verbindungen und Addukte von Alkalimetallen an aromatischen Kohlenwasserstoffen in Betracht, zum Beispiel Naphthalin-natrium, Phenyl-natrium, tetrameres α -Methylstyrol-natrium, Butyllithium, ferner Ketyle, wie Natriumbenzophenon und Natrium-4,4'-diphenylbenzophenon.

Die anionische Polymerisation kann in Gegenwart üblicher Lösungsmittel, wie zum Beispiel Benzol, vorgenommen werden. Der Zusatz von einem Äther, insbesondere einem cyclischen Äther, wie zum Beispiel Tetrahydrofuran, kann empfehlenswert sein. Man kann weiter auch mit überschüssigem Styrol arbeiten, das in diesem Fall als Lösungsmittel dient. Bei dieser zuletzt genannten Verfahrensweise wird zweckmäßig das bei der anionischen Polymerisation teilweise umgesetzte Styrol mit dem, zweckmäßig ebenfalls in Styrol gelösten, Äthylen-Acrylnitril-Copolymerisat versetzt. Man kann weiter auch das Äthylen-Acrylnitril-Copolymerisat zunächst in Styrol lösen und diese Lösung dann der anionischen Polymerisation unterwerfen.

Obwohl das Verfahren der Erfindung auch die Umsetzung des anionischen Katalysators mit dem Äthylen-Acrylnitril-Copolymerisat und die erst im Anschluß hieran erfolgende Polymerisation des Styrols vorsieht, wird im allgemeinen der anderen Ausführungsform den Vorzug gegeben, bei welcher die Umsetzung mit dem Äthylen-Acrylnitril-Copolymerisat erst nach erfolgter anionischer Polymerisation des Styrols vorgenommen wird.

Die nach dem Verfahren der Erfindung erhältlichen Pfropfpolymerisate zeichnen sich durch wertvolle Eigenschaften aus. So lassen sich die neuen Pfropfpolymerisate zu klaren Folien verpressen. Die Produkte sind sowohl mit Polystyrol als auch mit Polyäthylen gut mischbar.

Beispiel 1

0,5 g eines Äthylen-Acrylnitril-Copolymerisats mit einem Gehalt von ca. 3 % an einpolymerisiertem Acrylnitril wurden in 10 ml Styrol bei ca. 50 bis 60°C gelöst. Zu dieser Lösung tropfte man unter Stickstoffatmosphäre 2 ml einer 0,7-prozentigen Lösung von tetramerem α -Methylstyrolnatrium in Tetrahydrofuran. Nach ca. 3 Minuten wurde die Reaktion mit Methanol abgebrochen und das polymere Produkt ausgefällt. Die infrarotspektroskopische Untersuchung des Reaktionsproduktes ergab einen Polystyrolgehalt von ca. 70 %. Das Reaktionsprodukt wurde mit

Polyäthylen im Verhältnis 1 : 1 gemischt und bei 130°C zu einer Folie verpreßt. Die Folie war klar und wies elastische Eigenschaften auf. Ihr Polystyrolgehalt betrug ca. 35 %.

Beispiel 2

Zu einem aus 2 ml Styrol und 4 Tropfen Butyllithium (in Form einer 15-prozentigen Lösung in Hexan) durch Polymerisation hergestellten "lebenden Polystyrol" wurden 0,2 g eines Äthylen-Acrylnitril-Copolymerisates mit einem Acrylnitrilgehalt von ca. 10 %, in 4 ml Styrol bei ca. 70°C gelöst, gegeben. Nach einer Reaktionsdauer von ca. 5 Minuten wurde die Polymerisation mit Methanol abgebrochen. Der Polystyrolgehalt des Reaktionsproduktes betrug 53 %, der Gehalt an einpolymerisiertem Acrylnitril ca. 4,5 %. Die Ausbeute betrug 0,44 g.

Das Reaktionsprodukt wurde mit einem Polyäthylen der Dichte 0,918 bis 0,920 im Verhältnis 1 : 1 gemischt und bei 150°C zur Folie verpreßt. Diese war elastisch und wies ca. 32 % Polystyrolgehalt auf.

In einem weiteren Mischversuch wurde das Pfropfcopolymere mit Polypropylen gemischt. Die Folie wies eine leichte Trübung auf. Sie war steifer als die aus der Mischung mit Polyäthylen erhaltene Folie, zeigte jedoch eine gute Elastizität.

Beispiel 3

2,2 ml Styrol wurden in 20 ml Tetrahydrofuran und 20 ml Benzol gelöst und bei 0°C mit tetramerem α -Methylstyrolnatrium während ca. 30 Minuten polymerisiert. Danach wurde eine auf ca. 60°C erwärmte benzolische Lösung von 0,5 g eines Äthylen-Acrylnitril-Copolymerisates mit einem Acrylnitrilgehalt von ca. 2,6 % zugegeben. Es trat sofort die Entfärbung der orangefarbenen, teilweise polymerisierten Styrollösung ein. Nach 1 Stunde Rühren wurde das Pfropfcopolymere mit Methanol ausgefällt. Der Polystyrolanteil des Pfropfcopolymeren wurde mit ca. 60 % ermittelt.

Das Pfropfcopolymere wurde mit einem Polyäthylen der Dichte 0,960 bis 0,963 vermischt. Die Mischung ließ sich zu klaren und elastischen Folien verpressen.

Beispiel 4

Ein gemäß der Erfindung hergestelltes Pfropfcopolymeres, dessen Polystyrolgehalt 25 % betrug, wurde mit Polystyrol so abgemischt, daß das Material ca. 80 % Polystyrol enthielt. Hierauf Polyäthylen als weitere Mischungskomponente in solchen Mengen hinzugefügt, daß der Endgehalt der Mischung an Polystyrol ca. 30 % betrug. Aus dieser Mischung ließen sich klare und elastische Folien pressen.

Durch die erfindungsgemäße Pfropfcopolymerisate ist es somit möglich, Polyäthylen und Polystyrol miteinander verträglich zu machen.

Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung von Pfropfpolymerisaten, dadurch gekennzeichnet, daß man entweder
 - a) Styrol oder ring- oder seitenkettensubstituierte Styrole oder Gemische dieser anionisch polymerisiert und die dabei entstehenden lebenden Polymerketten mit Äthylen-Acrylnitril-Copolymerisaten umsetzt oder
 - b) Äthylen-Acrylnitril-Copolymerisate zunächst mit die anionische Polymerisation auslösenden Katalysatoren und danach mit Styrol, ring- oder seitenkettensubstituierten Styrolen oder Gemischen dieser umsetzt.
2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man Äthylen-Acrylnitril-Copolymerisate mit einem Acrylnitrilanteil von 0,1 bis 50 % und vorzugsweise 1 bis 5 % verwendet.

Badische Anilin- & Soda-Fabrik AG

Ld